

Process for the extractive treatment of vegetal and animal matter.

Patent Number: ☐ EP0010665, B1

Publication date: 1980-05-14

Inventor(s): HUBERT PETER;; KURZHALS HANS-ALBERT DR DIPL-I

Applicant(s): HAG AG (DE)

Requested Patent: ☐ JP55054003

Application Number: EP19790103931 19791012

Priority Number (s): DE19782844781 19781013

IPC Classification: B01D11/02; C12C9/02; A23F5/00; A23L1/28; A24B15/24

EC Classification: B01D11/02B, A23F3/42E, A23F5/48E, A23L1/221E, A24B15/24, C11B9/02E, C12C9/02B2

Equivalents: CA1130988, ☐ DE2844781

Cited Documents: DE2727191; DE1206393; DE1492736; DE2043537; DE2212281; DE2226624; DE2256111; DE577626; DE1090502; DE2106133; DE2357590

Abstract

1. A process für the extractive treatment of vegetable and animal matter with a liquid solvent mixture which is not injurious to health, characterized by using a two-component solution (a) the first component of which is gaseous per se under the prevailing conditions and (b) the second component of which by itself has physical properties such that the mixture of (a) and (b) is liquid at the temperature employed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—54003

⑮ Int. Cl.³
B 01 D 11/04

識別記号

庁内整理番号
6949-4D

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 植物性および動物性材料を抽出処理する方法

⑯ 特 願 昭54—130946

⑰ 出 願 昭54(1979)10月12日

優先権主張 ⑱ 1978年10月13日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P 2844781.6㉑ 発 明 者 ハンス・アルベルト・クルツハ
ルス
ドイツ連邦共和国モルズム・フ
エルデーナー・シユトラーセ19
8㉒ 発 明 者 ペーター・フーベルト
ドイツ連邦共和国ブレーメン33
ウツパー・ボルク125㉓ 出 願 人 ハーグ・アクエチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国ブレーメン1
ハーグシユトラーセ(番地な
し)㉔ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ 外1名

明 細 書

1 発明の名称

植物性および動物性材料を抽出処理する方法

2 特許請求の範囲

1. 植物性および動物性材料を健康上無害な液
体の溶剤で抽出処理する方法において、溶剤
として2成分からなる溶液を使用し、a) その第1成分が使用条件でガス状であ
り、b) その第2成分が自体単独で、a)とb)の
混合物が使用温度で液体であるような物
理的性質を有することを特徴とする植物
性および動物性材料を抽出処理する方法2 自体ガス状の第1成分としてCO₂単独、健
康上無害なガスまたはガス混合物とくにCO₂
との混合物を使用する特許請求の範囲第1項
記載の方法3. 第2成分として植物性もしくは動物性材料
の含有物質または食料品に該当する物質を使
用する特許請求の範囲第1項または第2項記

載の方法

4. とくに260〜400°Kの温度範囲で作業
する特許請求の範囲第1項〜第3項の1つに
記載の方法5. とくに室温と340°Kの間の温度範囲で作
業する特許請求の範囲第1項〜第3項の1つ
に記載の方法6. 溶剤を循環的に導き、圧力を低下し、かつ
(または)温度を上昇し、その際溶剤がガス
相および液相に相分離することによつてエキ
ストラクトを分離する特許請求の範囲第1項
〜第5項の1つに記載の方法7. エキストラクトを液相とともに系から取出
し、エキストラクトを液相から分離し、この
液相を次に再び回路に供給する特許請求の範
囲第6項記載の方法8. エキストラクトの液相に不溶性のフラクシ
ョンを全エキストラクトの回収前に液相から
分離することによつてエキストラクトの分別
を達成する特許請求の範囲第7項記載の方法

9. 相分離を多数の圧力段および(または)温度段で行い、そのつどエキストラクトの不溶性フラクションをその段から別個に導出することによつてエキストラクトを2つ以上のフラクションに分離する特許請求の範囲第8項記載の方法
10. エキストラクトを吸着によつて溶剤から固体吸着剤へ結合する特許請求の範囲第1項～第5項の1つに記載の方法
11. エキストラクトを液-液抽出によつて使用した溶剤から分離する特許請求の範囲第1項～第5項の1つに記載の方法
12. 抽出後の溶剤を同時に圧力を低下しながら植物性または動物性材料と分離し、溶剤の残部を真空、加熱、蒸熱またはガス状の第1成分または他の不活性ガスによる洗浄によつて除去する特許請求の範囲第1項～第11項の1つに記載の方法
13. 抽出後の溶剤を等圧で抽出系から分離し、溶剤の占めた容積を不活性ガスにより置替え、

(3)

され、ハロゲン化誘導体もしばしば使用される。多くの場合溶剤を処理した材料および(または)エキストラクトから分離することが必要である。

これらの溶剤の大きい欠点は比較的大きい分子間結合力であり、そのため溶剤分離のため多量のエネルギーまたは複雑で費用を要する方法を使用しなければならない。経済上の欠点のほかにこの場合しばしば処理した材料および(または)エキストラクト中にたとえば溶剤との化学的付加物形成または熱劣化に基づく変化も生ずる、それゆえ一般に材料および(または)エキストラクトから溶剤を完全に残液なしに分離することはできない。この残液は望ましくない。

植物性および動物性材料の抽出に使用される多数の溶剤は可燃性であり、それゆえ工業的使用の際問題が生ずる。

標準状態で液体の溶剤を使用する際の前記物質および方法に関する欠点を避けるため、過臨界ガスまたは高圧で液体のガスによつて作業する方法が提案された。溶解性質の適当は過臨界

(5)

または同時に温度を下げながら液体の純第1成分によつて置替える特許請求の範囲第1項～第11項の1つに記載の方法

14. 抽出に使用する溶剤が可燃性成分を含む場合、空気との混合物に引火範囲を有しない混合比を使用する特許請求の範囲第1項～第13項の1つに記載の方法

3 発明の詳細な説明

本発明は残渣の問題なく、適合可能な溶解性質を有する反応性でない液体の溶剤混合物により植物性および動物性材料を経済的に抽出処理する方法に関し、その際植物性もしくは動物性キャリア物質または抽出した物質を簡単に回収することができる。

植物または動物からの材料を抽出処理する現在までの公知方法は多くの場合その成分が標準状態で液体である純物質または物質混合物からなる溶剤で作業する、この場合通常水のほかに主として有機溶剤たとえば炭化水素、アルコール、酸、エステル、エーテル、ケトン等が使用

(4)

ガスの場合主として圧力および温度の選択によつて行われ、液体ガスの場合主として圧力によつて行われる。このような方法の例としては薬味エキストラクトの回収(西独特許第2127611号)、ホップエキストラクトの製造(西独特許第2127618号)、タバコのニコチン分離(西独特許第2142205号)およびカカオ脂の回収(西独特許第2127643号)が挙げられる。

これらの方法は十分高い抽出率を達成するため比較的高圧、一般に150バールを超える圧力で作業することによって共通している。

本発明の目的は公知法の前記欠点を除去することである。この目的は本発明により溶剤として2成分からなる混合物を使用し、

- a) その第1成分が使用条件でガス状であり、
- b) その第2成分が自体単独で、a)とb)の混合物が使用温度で液体であるような物理的性質を有することによつて解決される。

本発明により使用する混合物の成分の適当な選択によつて溶解性質(選択性、溶解度および

(6)

収率)の最適の適合が前記欠点を生ずることなく可能になる。

使用条件で自体ガス状である第1成分としては健康上無害なとくに引火性でないガスが適する。とくに処理する材料中に自然に生ずるガスが選ばれる。このガスは自体単独で、または混合物として使用することができる。

第1成分としては一般にたとえば CO_2 、 N_2O (これは分解温度に注意しなければならない。)、 SF_6 、 Xe 、 CF_4 、メタン、エチレン、アセチレン、シクロプロパンが適する。

使用条件で自体ガス状の成分との混合物が使用温度で液体であるような物理的性質を自体単独で有する第2成分としては健康上無害な物質とくに抽出する材料の含有物質が適する。第2成分として含有物質を使用することによつてこの物質が添加物規定の物質に該当しないので、食品安全問題を生じない利点を得られる。第2成分としてはたとえば例に挙げた出発材料にも天然に含まれている化合物群、炭化水素、アル

(7)

コール、ケトン、ケトアルコール、アセタール、エーテル、エステル、カルボン酸、アミン、リビドが挙げられる。

本法が有利に適用される例は次の回収である：

焙せんコーヒーからアロマ油

紅茶から紅茶アロマ

ホップエキストラクト

天然組成の薬味エキストラクト

とくに凝縮物含量を低下した無ニコチンまたは

低ニコチンタバコ

植物油脂

無脂酵素

植物性および動物性材料から香料

薬物エキストラクト

グリコシドからアグリコン(場合によりあらかじめ分解後)

レモンからエキストラクト

植物性材料から染料

植物性殺虫剤

(8)

肉アロマ

動物脂または低脂肉

上記例に挙げた出発材料に本法を適用する場合、全体として有価物質を形成するすべての成分を完全に抽出し、無効物質はできるだけ含まないようにすべきである。第2成分の選択はそれゆえ一般に複雑な混合物の分離を考えて行わなければならない、多くの場合前記化合物の1つだけでなく、多数の化合物の混合物を第2成分として使用するのが有利である。本発明の溶剤の選択および濃度は回収するエキストラクトに対するできるだけ高い溶解能力を規準にして、抽出材料の種類、選択した作業条件およびいっしょに液体溶剤となる第1成分の性質により異なる。

本発明による抽出温度はとくに約260～400°Kであり、第1成分として CO_2 を使用する場合とくに室温と約340°Kの間である。抽出圧力は少なくとも本発明により選ばれる溶剤が選ばれた組成および調節された温度で液体で

(9)

ある高さに選ばなければならない。使用する抽出圧力の上限は経済的考慮だけから決定される。

意外にも多くの系の等温圧力上昇は液体溶剤の密度上昇が比較的小さいにもかかわらず、抽出速度を加速する。逆に低圧の使用は低い装置費用で足りる可能性を示す。

液体溶剤の抽出材料に対する量比は抽出時間ができるだけ短くなるように大きく、同時に不経済に多量の溶剤の使用が避けられなければならない。

抽出は固-液抽出のすべての公知法によつて実施され、連続法も不連続法も使用することができる。

溶剤からのエキストラクトの分離はとくに蒸留により、2成分からなる溶剤の混合間隙の利用により、または1相系溶剤の溶解性質の移動(たとえば沈殿)によつて可能である、すべての場合に圧力および(または)温度変化が必要である。混合間隙を利用する場合、混合分離した成分の1つがエキストラクトに対し他より著

00

しく良好な溶解度を有すれば特に有利である。
この相は次に系から排出され、公知の分離法によつて分離され、純粋成分は再び系に供給される。

エキストラクト分離の他の方法はエキストラクトを吸着（固体へ結合）により、または液-液抽出により本発明により使用する溶剤混合物から分離することからなる。このような分離はエキストラクトを純粋な形でなく、固体または液体担体に結合して次の使用に供給する場合とくに有利である。

抽出終了後、液体溶剤と抽出材料を分離する。この分離を同時に圧力を低下しながら行う場合、第2成分のごく小部分のみが系したがって抽出材料に残り、必要に応じて真空、加熱、蒸発または第1成分もしくは他の不活性ガスによる洗浄によつて分離することができる。

意外にも固体基質を有する抽出材料を処理する場合、第2成分の残部は溶液の分離後もつばら抽出材料の表面に存在し、それゆえ簡単に残

00

渣なしに除去しうることが明らかになった。

溶液の等圧分離の場合、抽出系内の溶液が占めた容積は不活性ガスまたは純粋な第1成分によつて置換えることができる。不活性ガスまたは不燃性および燃焼を持続しない第1成分を使用する場合、この分離法は可燃性第2成分が装置を引続き空にする際、空気との混合物に引火範囲を行しない利点が得られる。この方式による溶液の等圧分離の場合、一般に残留溶剤分離のための付加的処理は必要でない。

例：

1. 空気乾燥したハルレタウア (Hallertaua) ホップ 25 Kg を第1図の装置で下記条件下に、 CO_2 94 モル % (貯蔵タンク V_1 から) および n-ブタン 6 モル % (貯蔵タンク V_2 から) の液体混合物 (臨界温度 $31.0.9^\circ\text{K}$ および臨界圧力 71.9 バール) により抽出する：

抽出圧力：82.7 バール

抽出温度：308.2

この場合溶剤はポンプ P_1 により、熱交換器 W_1

02

で加熱し、循環的に抽出容器 A を通してエキストラクトを濃くした。分溜を分離容器 B で 50 バールに減圧した。この場合溶解および未溶解エキストラクト成分を含むブタンに富む液相ならびに溶解したホップ含有物質をほとんど含まない CO_2 に富むガス相が発生した。このガス相は分離タンクから上へ抜取つた。液相は分離器 S 内に静置し、その際エキストラクトの不溶解フラクション I が得られた。上澄の液相は蒸留装置 D で溶解したホップ物質を分離し、これはエキストラクトフラクション II として得られた。B からの CO_2 に富むガス相はコンプレッサ P_2 によつて再圧縮し、D からの留出物はポンプ P_3 で送り、2つの物質流をいっしょに導く。この位置で再び純粋溶剤と同じ組成を有する生成混合物を熱交換器 W_2 で加熱し、再び主流の液体に供給する。

第1図の装置を4時間作業した。明緑色のエキストラクトが全体で355 g 得られた。この場合エキストラクトフラクション II はとくにホ

03

ップ油に加算すべき成分に富み、エキストラクトフラクション I は比較的ホップ油が少なく、その代り軟樹脂分を多く含むことが明らかになった。

次表は出発材料として使用したホップ、エキストラクトすなわちエキストラクトのフラクション I と II の和の分析データおよびホップ粕のデータを示す。

成分	未処理ホップ	粕	エキストラクト I + II
水 %	10.5	12.3	3.4
全樹脂 %	23.0	4.1	91.9
軟樹脂 %	20.8	2.0	89.4
α -酸 %	10.1	< 0.1	46.3
β -酸 %	10.7	1.9	41.5
硬樹脂 %	2.2	2.3	2.1
ホップ油 %	1.0	< 0.1	4.9
タンニン物質 %		5.3	0

2. ビベリン含量 9.8 % の摩砕した黒コシヨウ 5 Kg を第1図の装置で CO_2 58.8 モル % およびプロパン 41.2 モル % の混合物により 325°K 、

04

78 バールで抽出した。作業法は例1記載のとおりであつた。とくにこの場合分離器8を必要としなかつた。分離タンクBで45 バールに減圧後生じた液相は沈殿したエキストラクト成分のほかは直接蒸留装置Dに送つた。

装置を2時間作業した。ビベリン51.3%を含む黄色の強く匂うコシヨウエキストラクト93.6gが得られた。これは収率18.7%に相当した。したがつてビベリンの抽出率は98%である。

3. タバコの処理

この場合植物性基質の回収であり、処理は1段または多段に行われる。

3.1 乾燥物質にニコチン3.7%を含むパーレイカットタバコ5kgを含水量20%に加湿し、第2図の装置で2.5時間脱ニコチン処理する。この場合溶剤として第1成分であるCO₂93モル%（貯蔵タンクV₁から）と第2成分であるエタノール7モル%（貯蔵タンクV₂からポンプP₂で供給）の液体混合物を使用した。溶剤はポン

09

プP₁によりタバコを収容する抽出容器Aおよび吸着器Cを通して連続的に供給した。吸着器はニコチンに選択的に作用する吸着剤としてイオン交換樹脂を含んだ。熱交換器Wは抽出温度を316°Kに調節するために使用した。回路の圧力は100バールであつた。

処理後タバコをそのもとの含水量約10%に乾燥した。乾燥物質のニコチン含量は0.03%であつた。そのかさ密度は170kg/m³から136kg/m³に減少した。その他カットタバコの外観は変化しなかつた。この材料はアロマに供しても優れた喫煙性を示した。処理タバコの凝縮物質は未処理タバコに比し43%減少した。3.2 アロマに敏感なバージニヤタバコには次の多段法を使用した。

第1段： 含水量8%の乾燥バージニヤタバコ5kgを第1図の装置によりアロマを抽出し、あらかじめニコチンを低下したタバコチャージに移す。この場合出発材料は抽出容器Aに、アロマを添加するタバコは分離容器Bに存在した。

09

溶剤としてはCO₂94モル%およびn-ブタン6モル%の液体混合物を使用した。抽出圧力は88バール、抽出温度は309°Kであつた。アロマ含有溶剤流を容器Bで減圧し、圧力を28バールに調節した。その際ブタンに富む液相およびCO₂に富む蒸気相が発生し、この気相をBから取出した。液相はタバコの堆積によつてろ過され、その際アロマ物質の大部分をタバコへ放出した。次に液相は分離器8および蒸留装置Dを使用せずにポンプP₃により取出し、ポンプF₂により再圧縮したCO₂に富む相と合流させ、熱交換器W₂を介して再び抽出回路に供給した。第2段： アロマを抜いたタバコを次に含水量22%に加湿し、例3.1に示すように脱ニコチン処理した。約10%に再乾燥した後、このタバコは第1段に記載のように新しいタバコチャージからのアロマ移行処理を行つた。出発材料と従らない外観およびきわめて良好な喫煙性を有する生成物が得られた。

分析データ：

09

出発材料はニコチン アロマ 脱ニコチン アロマ添加

ニコチン 乾燥物質	1.85	1.83	0.04	0.05
かさ密度 kg/m ³	170	—	—	128

4. つぶし大豆25kgを第1図の装置により抽出した。この場合溶剤としてCO₂92モル%とペンタン8モル%の液体混合物を使用し、抽出圧力は100バール、抽出温度は339°Kであつた。42バールに減圧後Bから発生したCO₂に富むエキストラクトを含まないガス相をポンプP₂により再圧縮した。ペンタンに富むエキストラクトを含む液相を分離容器Bから取出し、分離器を通さずに蒸留装置DでペンタンおよびCO₂を分離した。溜出物は前記例に記載のように再び回路に供給した。明黄色の大豆油4.6kgが得られた。出発材料は脂肪含量18.5%であり、抽出したつぶし大豆に残留する脂肪は0.1%以下であつた。

5. 天然含水量の摩砕したオレンジ皮500kgを含有色素（カロチン）回収のため第1図装置

09

により CO_2 9.2 モル % および アセトン 8 モル % の液体混合物を使用して抽出圧力 9.0 バールおよび抽出温度 31.0°K で 5 時間抽出した。容器 B 内の分離圧力は 2.5 バールであつた。エキストラクトを含まない CO_2 に富むガス相をポンプ P_2 により再圧縮し、液相は分離器 S を経ずるに蒸留装置 D でアセトンおよび CO_2 を分離した。留出物は回路に供給した (前記例参照)。全カロチン含量 15.0 g の暗赤色の油が得られた。

出発材料のカロチン含量は乾燥物質 1 kg 当り 32.0 % であつた。したがつて収率は 93.8 % であつた。エキストラクト中の残留アセトン含量は 1.0 ppm 以下であることが確認された。

4 図面の簡単な説明

図 1 図および 第 2 図は本発明の方法を実施する装置の配置図である。

A … 抽出容器、B … 分離容器、S … 分離器、D … 蒸留装置、 V_1, V_2 … 溶剤タンク、 P_1, P_2 … ポンプ、 W_1, W_2 … 熱交換器

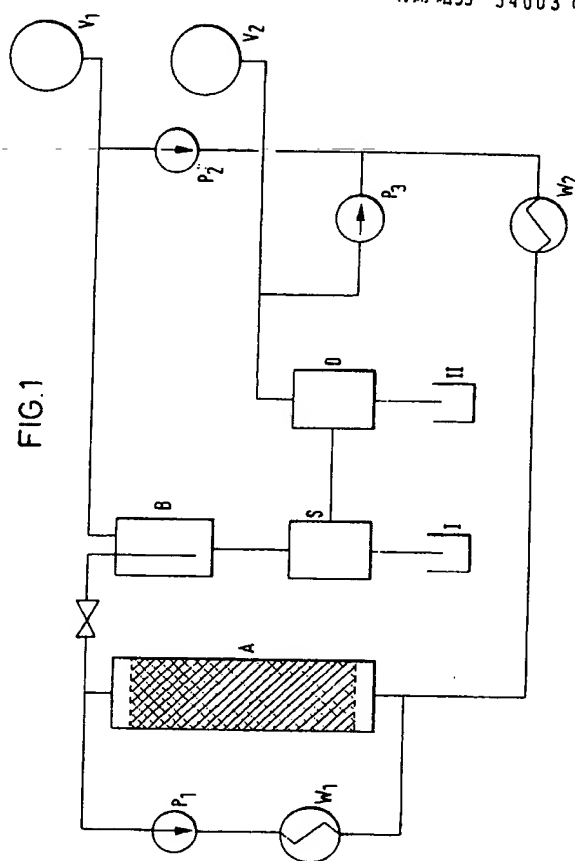


FIG. 1

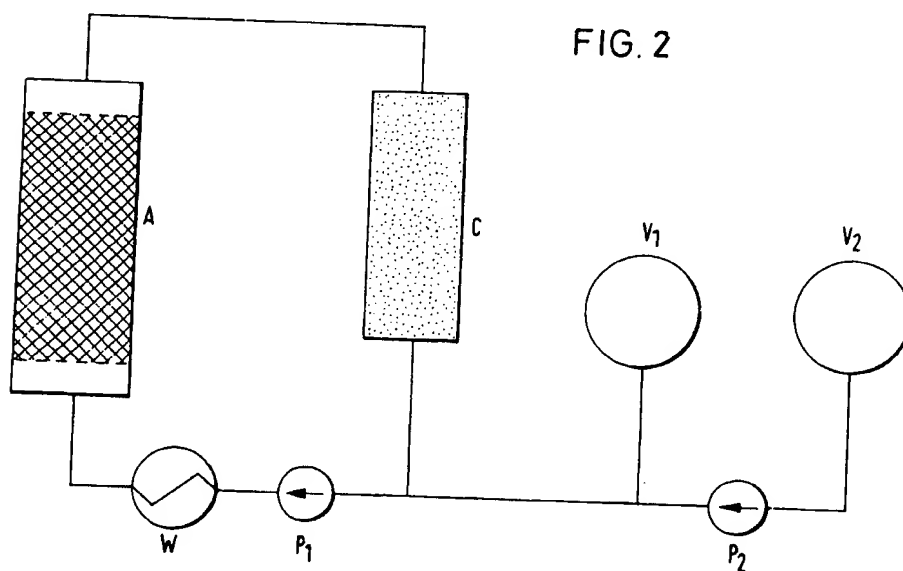


FIG. 2